

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04009847 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.92**

(51) Int. Cl **G03F 1/14**

(21) Application number: **02110298**

(22) Date of filing: **27.04.90**

(71) Applicant: **HOYA CORP**

(72) Inventor: **MITSUI MASARU
MAEDA YOSHIO
USHIDA MASAO**

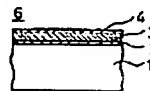
(54) **PHOTOMASK BLANK AND PHOTOMASK**

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the degradation in sectional shape at the time of overetching by incorporating a chromium carbide, chromium nitride and chromium oxide into an antireflection film and decreasing the degree of oxidation of the antireflection film from a light transparent substrate toward a light shieldable thin film in the thickness direction thereof.

CONSTITUTION: The 1st antireflection film 2 consists of the chromium carbonitrooxides and the degree of the oxidation thereof decreases from the light transparent substrate 1 toward the light shieldable thin film 3 in the thickness direction thereof. The degree of the oxidation of the antireflection film 2 is changed in the film thickness direction, by which the side etching rate is suppressed and the prescribed sectional shape is obtd. The etching rate of the antireflection film 2 is matched with the etching rate of the light shieldable thin film 3 laminated thereon by carbonizing the chromium. The formation of the film to the overhang-like sectional shape is prevented in this way.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-9847

⑬ Int. Cl.⁵
G 03 F 1/14

識別記号 庁内整理番号
F 7369-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクブランク及びフォトマスク

⑯ 特 願 平2-110298

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者	三 井 勝	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑱ 発 明 者	前 田 佳 男	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑱ 発 明 者	牛 田 正 男	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑲ 出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
⑳ 代 理 人	弁理士 後藤 洋介	外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

フォトマスクブランク及びフォトマスク

2. 特許請求の範囲

1. 透光性基板上に、反射防止膜と透光性薄膜とが順次積層されたフォトマスクブランクに於いて、前記反射防止膜は、クロム酸化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含み、該反射防止膜の酸化度が、その厚さ方向において前記透光性基板から前記透光性薄膜に向かって減少することを特徴とするフォトマスクブランク。

2. 請求項1記載のフォトマスクブランクにおける前記反射防止膜及び前記透光性薄膜を選択的にエッチングしてなるフォトマスク。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体集積回路及び高密度集積回路

などの製造工程において使用されるフォトマスクブランク及びフォトマスクに関する。

〔従来の技術〕

半導体集積回路を製造するためには、シリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成する必要がある。この際、周知のように、所定のパターンを有するフォトマスクが用いられる。又、このフォトマスクを製作する為に、フォトマスクブランクが使用される。

このフォトマスクブランクとして、従来より、透光性基板上に透光性薄膜を設けたものが知られている。透光性基板としては例えば石英ガラス等が使用される。透光性薄膜の材料としては耐久性の点で有利な金属クロムが用いられる。また、透光性薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法等が採用される。

フォトマスクは、このフォトマスクブランクから次に述べるフォトリソグラフィー法により製作される。

先ず、フォトマスクブランクの透光性薄膜上に

フォトリソグレイスを塗布してフォトリソグレイス膜を形成する。次にこのフォトリソグレイス膜を所望のパターンを有するマスターマスクを使用して露光する。次にレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する。

次に所定のエッチング液にて透光性薄膜をエッチングする。この際、透光性薄膜をジャストにエッチングしてもクロム膜が部分的に残留してクロム残りとして残ることもある。また、パターン線幅の微調整を行うため、予め、所望の線幅よりやや広い線幅パターンを形成し、しかるのち、所望の線幅になるまで線幅コントロールすることもある。このようなクロム残りの除去や線幅のコントロールの為に、ジャストにエッチングした後、断続的にジャストエッチング時間+30~50%オーバーエッチングする事も一般的に行われている。

さらにレジストパターンを除去してフォトマスクを得る。

このようにして得られたフォトマスクは、ハードマスクとして通常数十回又はそれ以上使用され

る。また、その使用毎に超音波洗浄またはスクラブ洗浄といったマスク洗浄も行われる。

しかし、このようなフォトマスクブランクにおいては、金属クロムからなる透光性薄膜の表面及び裏面の光反射率が高いので、マスクのパターン合わせの際、マスク合わせ精度が劣るという欠点を有している。

そこで、本願出願人は、パターン精度を向上させる為に、透光性薄膜の表面及び裏面に反射防止膜を設けたフォトマスクブランクを提案した(例えば、特公昭62-81885号公報参照)。

即ち、この提案されたフォトマスクブランクは、第4図に示されるように、透光性基板1上に、第1層膜2'、第2層膜3、及び第3層膜4として、それぞれ反射防止膜、透光性薄膜、及び反射防止膜とが順次積層されている。第1層膜(第1反射防止膜)2'としてはクロム炭化物及びクロム窒化物を含有するクロム炭化窒化物膜が使用される。第2層膜(透光性薄膜)3としては金属クロムからなるクロム膜が使用される。第3層膜(第2反

射防止膜)4としてはクロム酸化物及びクロム窒化物を含有するクロム酸窒化物膜が使用される。
[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記提案されたフォトマスクブランクを上述したフォトリソグラフィー法によってオーバーエッチングしていくと、第4図に示されるように、透光性基板1上に成膜された第1層膜(第1反射防止膜)2'のサイドエッチング速度が膜の厚さ方向に対して均一でない。特に、透光性基板1との界面付近において、サイドエッチング速度が非常に速くなる。その為、第1層膜(第1反射防止膜)2'の断面形状が、第4図に示されるような、オーバーハング的断面形状となる。

このようなオーバーハング的断面形状になると、微細な線幅のコントロールが難しくなる。また、第3層膜(第2反射防止膜)4上のレジスト膜5を除去してフォトマスクを作成し、上述したマスク洗浄を行った場合、パターンが欠損しやすくなる。さらに、半導体基板に所定のパターンを形成

したときに、その欠損がそのまま転写される虞があった。

本発明の目的は、エッチング工程におけるオーバーエッチング時に発生する断面形状の悪化を防止することができるフォトマスクブランクを提供することにある。

本発明の他の目的は、パターンの線幅のコントロールを容易に行うことができるフォトマスクブランクを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、マスク洗浄によるパターンの欠損を防止することができるフォトマスクブランクを提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明によるフォトマスクブランクは、透光性基板上に、反射防止膜と透光性薄膜とが順次積層されたフォトマスクブランクに於いて、前記反射防止膜は、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含有、該反射防止膜の酸化度が、その厚さ方向において前記透光性基板から前記透光性薄膜に向かって減少することを特徴とする。

〔作用〕

透光性基板上に成膜された反射防止膜は、クロム炭化窒化酸化物からなり、クロムを窒化及び酸化させることによって基板側から入射する光の反射率を低下させることができる。そして、反射防止膜の酸化の度を膜厚方向に変化されることによって、サイドエッチング速度を抑制し、所定の断面形状を得ることができる。また、クロムを炭化させることにより、反射防止膜のエッチング速度をその上に積層する透光性薄膜のエッチング速度に合わせることができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例によるフォトマスクブランクの構造を示す縦断面図である。

本実施例のフォトマスクブランク6は、第1反射防止膜2が相違している点を除いて第4図に示されたものと同様の構成を有する。第1反射防止膜2はクロム炭化窒化酸化物からなる。第1反射

さかるほど小さくなるように調整している。

次に、上記ターゲットを用いて、スパッタリング法により、モル比率：Ar 95%，CH₄ 5%の混合ガス雰囲気中（ 2×10^{-3} Torr）にて、クロム炭化物による透光性薄膜3を第1反射防止膜2上に、膜厚：700 Å形成する。

更に、上記ターゲットを用いて、スパッタリング法により、モル比率：Ar 80%，NO₂ 20%の混合ガス雰囲気中（ 1.3×10^{-3} Torr）にて、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム窒化酸化物による第2反射防止膜4を透光性薄膜31上に、膜厚：250 Å形成する。

これにより、フォトマスクブランク6が製作される。

このようにして製作されたフォトマスクブランク6は、光学濃度が3.0であり、波長436 nmに対する光反射率が、表面1.1%，裏面1.3%と両面低反射膜としての特性を有している。

次に、このフォトマスクブランク6から第2図に示されようなフォトマスク11を作製する方法

防止膜2は、後述するように、酸化度が、透光性基板1から透光性薄膜3へ厚さ方向へ小さくなっている。

次に、フォトマスクブランク6の製法について説明する。

まず、表面及び裏面を精密研磨した石英ガラスからなる透光性基板1を容易にする。本実施例の透光性基板1の寸法は、5インチ×5インチ×0.09インチである。

次に、クロムのターゲットを用いて、反応性スパッタリング法により、モル比率：Ar 50%，CH₄ 5%，N₂ 40%，O₂ 5%の混合ガス雰囲気中（ 2×10^{-3} Torr）にて、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化窒化酸化物による第1反射防止膜2を透光性基板1上に、膜厚：300 Å形成する。

ここで、クロム酸化物における酸化度を増大させるとエッチング速度が遅くなる事を考慮し、第3図に示されるように、酸化度を膜の厚さ方向に対して、透光性基板1上に近いほど大きくし、違

について説明する。

まず、フォトマスクブランク6の第2反射防止膜4上に、ポジ型フォトレジストを滴下し、スピンコート法により膜厚5000 Åのレジスト膜を形成する。ポジ型フォトレジストとしては、例えば、ヘキスト社製AZ1350を使用する。

次に、所望の線幅（例えば、2 μm）のパターンを有するマスターマスクを通して、レジスト膜を紫外線により露光する。

次に現像液（例えば、AZ専用現像液）にて被露光部を現像し、レジストパターンを形成する。

次に、エッチング液にて、露出した第2反射防止膜4、透光性薄膜3、第1反射防止膜2と断続的にエッチングする。エッチング液としては、例えば、硝酸第2セリウムアンモニウム169 gと過塩素酸（70%）42 mlに純水を加えて1000 mlにした溶液（20℃）が使用される。

この際、ジャストにエッチングするのに58秒要した。更に、断続的に、ジャストエッチング時間+50%（29秒）オーバーエッチングした。

この時の断面形状を観察したところ、従来のようなオーバーハング的断面形状にはなっていない。また、膜の厚さ方向に対して、サイドエッチング速度が極めて均一になった事が裏付けられた。また、この時のサイドエッチング速度は $0.06 \mu\text{m}/10$ 秒であった。このサイドエッチング速度は、従来のサイドエッチング速度($0.09 \mu\text{m}/10$ 秒)より改善されている。従って、微細な線幅のコントロールが容易になった。

次に、レジスト剥離液(例えば、熱濃硫酸)により、レジストパターンを剥離してフォトマスク11を作製した。

こうして作製されたフォトマスク11を所定の超音波洗浄機により、超音波洗浄する。この超音波洗浄は、例えば、超純水により超音波の出力600W、周波数28kHzで行う。洗浄後のパターン欠落数を調べたところ、パターンの欠落は認められなかった。従って、本発明によって得られたフォトマスク11は、シリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成するものとして最

適である。

以上、本発明を実施例によって説明してきたが、本発明はそれに限定されず、以下に述べるような変形例を含む。

先ず、上記実施例では、透光性基板1として石英ガラスを用いたが、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラスや、他の種類のガラスであってもよい。第1反射防止膜2におけるの混合ガス比率は、所望の反射率及びエッチング速度等に応じて選定すればよい。また、それに応じて、クロム酸化物における酸化度も連続的または断続的でもよく、それらの組合わせであってもよい。その酸化度の度合も必要に応じて変化させてもよい。第1反射防止膜2上に形成する透光性薄膜3及び第2反射防止膜4の混合ガス比率も、所望の特性に応じて選定すればよい。また、この混合ガスに限らず、他のガスを用いてもよい。更に、上記実施例では、第1反射防止膜2、透光性薄膜3及び第2反射防止膜4の組合わせを用いているが、第1反射防止膜

2及び透光性薄膜3のみの組合わせであっても良い。次に成膜方法としても、反応性スパッタリング法に限定せず、他のスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等を使用してもよい。さらに、レジストも上記実施例で用いたものに限定されず、電子線及びX線感応レジストであってもよい。

尚、雰囲気中における酸素の好ましい含有量は、2モル%~20モル%の範囲である。2モル%より少ないと、サイドエッチング速度を抑制することが困難になる。一方、20モル%より大きいと、反射防止膜の透光性が失われたり、クロムが残留して、これによりパターンの不良を引き起こすことになる。

〔発明の効果〕

以上の説明より明らかなように、本発明によれば、透光性基板上に形成した反射防止膜を、クロム酸化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化窒化酸化物とし、その反射防止膜の酸化度を、透光性基板から透光性薄膜へ厚さ方向に

小さくしたので、オーバーハング的断面形状になることを防止し、サイドエッチング速度を速くすることにより、微細パターンのコントロールが容易になり、マスク洗浄によるパターンの欠損を防止することができる。

4. 図面の簡単な説明

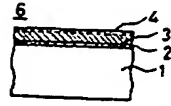
第1図は本発明の一実施例によるフォトマスクブランクの構造を示す縦断面図、第2図は第1図のフォトマスクブランクから製作されたフォトマスクの構造を示す縦断面図、第3図は第1図中の第1反射防止膜の酸化度の膜厚方向の割合を示す図、第4図は従来のフォトマスクブランクからフォトマスクを製作する工程を示す縦断面図である。

1…透光性基板、2…第1層膜(第1反射防止膜)、3…第2層膜(透光性薄膜)、4…第3層膜(第2反射防止膜)、6…フォトマスクブランク。

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保

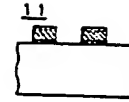
第 1 図

- 6: フォトリソグラフィ
- 1: 感光性基膜
- 2: 第 1 反射防止層
- 3: 感光性導膜
- 4: 第 2 反射防止層

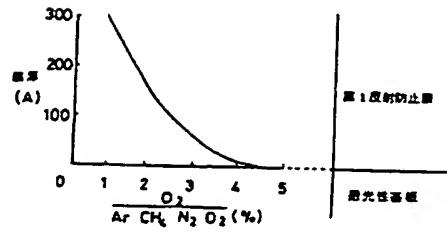


第 2 図

- 11: フォトリソグラフィ



第 3 図



第 4 図

- 1: 感光性基膜
- 2: 第 1 導膜 (反射防止層)
- 3: 第 2 導膜 (感光性導膜)
- 4: 第 3 導膜 (反射防止層)
- 5: レジスト層

